

CONCISE STATEMENT OF FR-A-2525209

This patent was cited by the European Patent Office as this patent discloses or suggests a method for producing a circuit on a substrate comprising:

- coating said substrate with a first conductive film in the form of an electrode pattern for circuitry;

- baking said first film;

- coating said substrate with a second conductive film overlying said first conductive film said second conductive film being designed to function as a complete pattern for said circuitry even if it were not for said first conductive film; and

- baking said second film.

The European Patent Office also argued that it is known from this patent that said second film mends the fissures of said first conductive film that occurred during said first baking step.

4012148C4

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

⑪ N° de publication :
(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 525 209

A1

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

(21)

Nº 82 06600

[illegible]

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

⑪ N° de publication :
(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 525 209

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

⑫

N° 82 06600

⑤④ Procédé de réalisation d'une couche composite métallique sur un substrat céramique, et couche métallique obtenue par ce procédé.

⑤① Classification internationale (Int. Cl. 3). C 04 B 41/14; H 05 K 3/46.

②② Date de dépôt 16 avril 1982.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée :

④① Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 42 du 21-10-1983.

⑦① Déposant : THOMSON-CSF S.A. — FR.

⑦② Invention de : Didier Pribat et Christian Val.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire :

L'invention concerne un matériau composite pour circuits électriques sérigraphiés sur un substrat céramique, matériau dans lequel les fonctions d'adhérence sur le substrat et de soudabilité sont séparées, et réparties sur deux faces principales du matériau sérigraphié en couches. Ce matériau est
5 composé d'une première couche sérigraphiée comportant, outre un métal, un agent d'adhérence, et d'une deuxième couche de métal pur, soudable.

L'invention s'applique plus particulièrement aux circuits multicouches, à structure empilée Isolant/Conducteur/Isolant etc, dans lesquels la dernière couche doit recevoir des composants ou microboîtiers ou des puces nues
10 devant être câblées.

Une bonne aptitude au câblage ou à la brasure de la dernière couche nécessite qu'elle soit exempte d'impuretés, telles que verre ou oxydes en surface. Pour cela, on peut pratiquer sur cette dernière couche une abrasion mécanique, une attaque chimique, une recharge électrolytique ou un dépôt
15 sous vide.

L'abrasion mécanique est peu pratique et peu industrielle. Elle nécessite une reprise des pièces dans une chaîne différente.

L'attaque chimique des oxydes superficiels ou du verre se fait en solution aqueuse généralement en milieu agressif, acide ou basique et il
20 s'ensuit un risque de pollution des couches isolantes, entre deux plans conducteurs dans le cas des multicouches, qui sont toujours très graves du fait des faibles températures de frittage mises en oeuvre.

Dans le cas de circuits non multicouches, les métallisations type Pt-Au ou Pd-Ag sont généralement poreuses aussi et l'action d'ions agressifs peut
25 conduire à la formation de composés, tels que chlorures, fluorures etc, nuisibles à la bonne qualité et à la bonne reproductivité des soudures et des brasures.

La recharge électrolytique se fait généralement en milieu aqueux agressif, donc on se trouve confronté aux mêmes problèmes que précé-

demment. De plus, elle nécessite la connexion préalable de tous les plots, ce qui n'est pas nécessairement réalisable.

Le dépôt sous vide nécessite généralement une gravure chimique - même problème vis à vis de l'agressivité - et le procédé est coûteux et long.

- 5 Les substrats céramiques les plus couramment utilisés dans l'industrie électronique étant les substrats à base d'alumine ou d'oxyde de beryllium, l'invention sera décrite en s'appuyant sur des exemples utilisant ce type de substrat.

- En ce qui concerne l'accrochage de la couche de métal déposée à
10 partir d'une pâte de sérigraphie, il existe deux systèmes pour accrocher un métal sur un matériau qui n'est pas de même nature chimique que lui, oxyde : la liaison verre, et la liaison par oxyde réactif. La liaison verre, c'est-à-dire une liaison entre le substrat céramique et la couche de métal au moyen d'une fritte de verre qui se ségrège à l'interface métal substrat lors
15 de la cuisson de la couche de métallisation, fournit une liaison chimique avec la céramique mais une liaison d'autant plus mécanique avec le métal que ce dernier est peu réactif (cas de l'or par exemple). Une telle liaison mécanique peut être sévèrement mise sous contrainte au cours de la formation de composés intermétalliques entre le métal de base et les
20 soudures de plomb-étain, plomb-argent-indium, plomb-indium. La liaison par oxydes met en oeuvre des solutions solides entre un ou plusieurs oxydes du métal et le substrat. La qualité de l'adhérence obtenue est exceptionnelle, mais les procédés actuellement connus mettent en oeuvre des réactions à hautes températures en présence d'atmosphère particulière et soigneu-
25 sement contrôlée. De plus la couche obtenue nécessite généralement un traitement de surface avant d'être soudée.

- Dans les deux cas, une partie des particules de verre ou d'oxyde de métal se ségrège à la surface libre de la couche sérigraphiée ce qui en altère la qualité de soudabilité pour les opérations à venir. En effet, si à la surface
30 d'une couche métallique sérigraphiée apparaissent des particules de verre, des opérations telle qu'une soudure par thermocompression ou par brasage deviennent difficiles en raison de la non compatibilité entre le métal à rapporter et les particules de verre.

Une couche de métallisation, rapportée sur un objet par dépôt sérigraphique, peut avoir entre autres deux destinations. Certains dépôts sont faits

en vue d'une brasure ultérieure, tel que par exemple, rapporter une pastille de semiconducteur sur une embase, et ce sont les problèmes de mouillabilité qui sont prédominants. D'autres dépôts sont effectués en vue de recevoir une connexion par exemple soit par thermocompression, soit par ultrasons, soit
5 encore par l'addition des deux procédés, que l'on appelle thermosonique ; dans ce cas, ce sont les problèmes de pollution et de présence d'oxydes ou de verre en surface de la couche déposée qui sont prédominants.

Il convient donc d'obtenir une couche qui, par une de ses faces, adhère bien au substrat céramique, ou à la couche isolante sous jacente et par
10 l'autre face accepte la soudure ou la brasure, c'est-à-dire présente un caractère de métal ou d'alliage pur.

Selon l'invention, cette propriété est obtenue au moyen d'un matériau composite, composant une première couche déposée par sérigraphie et dont la composition correspond à une pâte sérigraphique conventionnelle ren-
15 fermant soit des particules de verre, soit des particules d'oxydes métalliques, cette première couche assurant la liaison verre-métal ou verre-oxyde avec le substrat céramique. Sur cette première couche dite conventionnelle est déposée, par les mêmes procédés, une seconde couche d'une pâte sérigraphique de métal pur, c'est-à-dire une couche de composition telle qu'après la
20 cuisson destinée à fritter les particules de métal pur de la seconde couche entre elles et sur les particules de métal ou d'oxydes de la première couche, les solvants lourds contenus à l'origine dans la pâte sérigraphique de la seconde couche sont vaporisés par la température de frittage. La pâte sérigraphique de la seconde couche est donc une pâte qui ne contient qu'une
25 poudre métallique en suspension dans des solvants organiques lourds, à l'exclusion de toute fritte de verre ou d'oxydes métalliques. La seconde couche permet la soudabilité sur sa surface libre, et la liaison avec la première couche est assurée par une liaison de type métal-métal.

De façon plus précise l'invention concerne un procédé de réalisation
30 sur substrat céramique, d'une couche composite métallique, soudable par sa surface libre à un composant rapporté, caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes :

- dépôt par sérigraphie sur le substrat d'une première couche d'adhérence, au moyen d'une pâte contenant au moins une poudre de métal, un oxyde agent d'adhérence et un adjuvant organique agent de liaison,

- cuisson de la première couche dans la gamme de 800 à 1000°C,
- dépôt par sérigraphie sur la première couche d'une seconde couche de soudabilité, au moyen d'une pâte contenant au moins une poudre de métal et un adjuvant organique agent de liaison,

5 - cuisson de la deuxième couche dans la gamme de 800 à 1000°C, la fonction d'adhérence entre le substrat et la première couche étant assurée au niveau de leur interface par des liaisons chimiques oxyde-oxyde, et la fonction d'adhérence entre la première couche et la seconde couche, exempte d'oxyde, étant assurée au niveau de leur interface par des liaisons

10 métal-métal.

L'invention sera mieux comprise par la description d'un exemple d'application, description qui s'appuie sur les figures jointes en annexe, et qui représentent :

- figure 1 : schéma d'une métallisation selon l'art connu, vue en coupe.
 - 15 - figure 2 : schéma d'une métallisation selon l'invention, vue en coupe.
- La figure 1 représente le schéma d'une métallisation selon l'art connu.

Un conducteur 1, déposé à partir d'une pâte sérigraphique, adhère sur un substrat céramique 2, au moyen de liaisons verre-métal ou verre-oxyde au niveau de l'interface 4 entre le conducteur 1 et le substrat 2. Cette

20 liaison verre-métal ou verre-oxyde est obtenue par l'intermédiaire de fines particules 3 de verre ou d'oxyde métallique. Les conducteurs avec fritte de verre adhèrent par liaisons oxyde avec le verre qui sert de fondant, contenu dans le substrat céramique. Les conducteurs sans fritte de verre mais dont la pâte contient un ou plusieurs oxydes de métaux réfractaires tels que le molybdène, le manganèse, le tungstène, ou non réfractaire tel que le cuivre

25 par exemple, adhèrent par liaisons oxydes avec le substrat. Dans les deux cas, c'est-à-dire pâte avec ou sans fritte, des particules 5 de verre ou d'oxydes migrent à la surface libre de la couche sérigraphiée, et s'il faut par la suite, comme cela est représenté à titre explicatif sur la figure 1, souder un fil ou une connexion 6 à la surface de ce conducteur, la soudure est non

30 reproductible et mauvaise, elle manque d'adhérence, parce que les particules de verre ou d'oxydes se trouvent à la surface libre de la couche sérigraphiée et détruisent la soudabilité de cette couche. Les défauts de soudure sont représentés de façon conventionnelle sur la figure 1 par des cloques 7 entre

la couche de métallisation et la tige 6 soudée sur la couche de métallisation. Cette mauvaise reproductibilité des soudures avec les pâtes conventionnelles interdit en pratique l'usage de machines automatiques pour le report de composants sur un substrat, ou pour le câblage de fils de connexion entre une pastille de semiconducteur et un substrat local tel qu'un porteur de pastille par exemple.

Par contre, ces machines sont couramment utilisées pour câbler des grilles de circuits intégrés ou des boîtiers céramiques du type DIL, dont les métallisations sont en or électrolytique. La différence essentielle est dans ce cas due à la pureté de l'or : dans un cas il est sérigraphié et non pur, et dans l'autre cas il est déposé par voie électrochimique ou chimique, généralement sur du nickel, et il est pur.

L'objet de l'invention est de conduire à une qualité identique des soudures effectuées sur des métallisations déposées par sérigraphie. Ce résultat est exposé en figure 2.

La couche de métallisation composite selon l'invention est obtenue en déposant sur un substrat céramique 2 une première couche conventionnelle 1 contenant donc soit une fritte de verre soit des oxydes métalliques, puis une seconde couche 8 d'une pâte ne contenant que du métal pur à l'exclusion de frittes ou d'oxydes.

La liaison à hauteur de l'interface 4 entre la première couche conventionnelle 1 et le substrat 2 est donc, comme cela a été exposé au sujet de la figure 1, soit une liaison verre-métal, soit une liaison verre-oxyde. La liaison au niveau de la seconde interface 9, c'est-à-dire entre la première et la seconde couche sérigraphiée, est une liaison métal-métal. Au niveau de la surface supérieure 10, qui sera donc l'interface avec une future brasure ou soudure avec une connexion 6 par exemple, le métal est pur et dégagé de toutes pollutions par des particules de verre ou d'oxydes.

Les métaux utilisés dans la fabrication de la pâte sérigraphiable pour la couche conventionnelle 1 sont le plus couramment l'or, or-palladium, argent, ou de façon plus générale des métaux peu réactifs, mais qui se dissolvent dans les soudures tendres à hautes températures, telles que celles utilisées pour le report des composants. Les pâtes à base de cuivre, sur

lesquelles sont effectuées des recharges à base de cuivre également, sont cuites sous atmosphère d'azote, dans la gamme de 800 à 1000°C. Il est d'ailleurs prévu qu'une pâte conventionnelle renferme plus d'un seul métal, de telle sorte que la liaison métal-métal entre le métal de la couche conventionnelle 1 et le métal de la couche de métal pur 8 se fasse entre
5 deux métaux différents ou entre des particules d'un seul métal, selon les diagrammes de phases.

Les pâtes sont préparées de la même façon que les pâtes conventionnelles, mais sans ajout de frites ou d'oxydes, seuls les solvants légers et
10 lourds sont ajoutés ainsi que des résines.

A titre d'exemple non limitatif, une pâte de métallisation pour déposer la couche de métal pur 8 peut être constituée de 75 % de cuivre, 3,9 % d'éthyl cellulose, 8,5 % de dibutylphtalate, 8,5 % de terpinéol, 1,6 % d'acide furonique, et 2,5 % d'un additif non ionique.

15 La liaison entre la couche conventionnelle 1 et la couche de métal pur 8 est effectuée par frittage, au cours de la cuisson, dans la gamme de 800 à 1000°C, entre les grains métalliques de la première et les grains métalliques de la seconde couche, ce qui donne ainsi une liaison métal-métal, laquelle n'interfère pas d'ailleurs sur l'adhérence de la couche d'accrochage 1
20 sur le substrat 2.

Avec des métallisations réalisées selon le procédé décrit, des couches devant être soudées par thermocompression ou par ultrasons et constituées d'or pur ou de palladium pur conduisent à une reproductibilité excellente, autorisant l'utilisation de machines de câblage automatiques pour la couture
25 des fils de jonction entre les substrats et les pastilles de semiconducteur, ou pour la soudure de pastilles ou de composants sur des substrats.

L'invention a été décrite en s'appuyant sur le cas d'une couche d'un conducteur, mais il est évident qu'elle s'applique à toutes couches de métallisation déposées sur un substrat céramique, lequel n'est pas unique-
30 ment en alumine ou en oxyde de beryllium, mais peut être également en nitrure de bore par exemple, et quelque soit la fonction de cette métallisation, soit une liaison entre deux composants, soit une plage de report d'un composant.

L'invention est précisée par les revendications ci-après.

RENVENDICATIONS

1. Procédé de réalisation sur un substrat céramique (2), d'une couche composite métallique, soudable par sa surface libre (10) à un composant rapporté (6), caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes :

- dépôt par sérigraphie sur le substrat (2) d'une première couche d'adhérence (1), au moyen d'une pâte contenant au moins une poudre de métal, un oxyde agent d'adhérence et un adjuvant organique agent de liaison,
 - cuisson de la première couche (1) dans la gamme de 800 à 1000°C,
 - dépôt par sérigraphie sur la première couche (1) d'une seconde couche de soudabilité (8), au moyen d'une pâte contenant au moins une poudre de métal et un adjuvant organique agent de liaison,
 - cuisson de la deuxième couche (8) dans la gamme de 800 à 1000°C,
- la fonction d'adhérence entre le substrat (2) et la première couche (1) étant assurée au niveau de leur interface (4) par des liaisons chimiques oxyde-oxyde, et la fonction d'adhérence entre la première couche (1) et la seconde couche (8), exempte d'oxyde, étant assurée au niveau de leur interface (9) par des liaisons métal-métal.

2. Procédé de réalisation d'une couche composite selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent d'adhérence dans la première couche (1) est une poudre de verre.

3. Procédé de réalisation d'une couche composite selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent d'adhérence dans la première couche (1) comprend au moins un oxyde métallique.

4. Procédé de réalisation d'une couche composite selon la revendication 1, caractérisé en ce que le métal de la première couche (1) est le même que le métal de la deuxième couche (8).

5. Procédé de réalisation d'une couche composite selon la revendication 1, caractérisé en ce que le métal de la première couche (1) est différent du métal de la deuxième couche (8).

6. Procédé de réalisation d'une couche composite selon la revendication 1, caractérisé en ce que chacune des première (1) et seconde (8) couches contient une pluralité de métaux.

7. Couche composite (1,8) métallique, soudable, caractérisée en ce

qu'elle est réalisée par le procédé de sérigraphie selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, et présente une couche d'adhérence (1) contenant, au moins un oxyde, et une couche de soudabilité (8) exempte d'oxyde.

1/1

FIG. 1

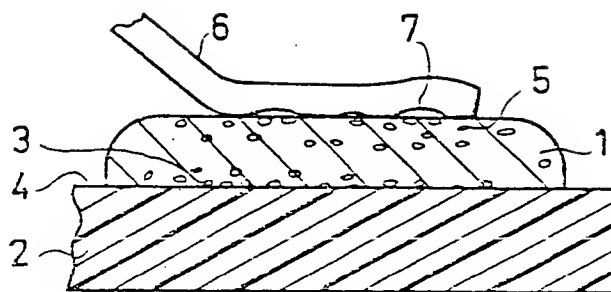


FIG. 2

